Über den Nachweis organischer Peroxyde und Persäuren an der Anode

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Robert Zumbrunn

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1927

Über den Nachweis organischer Peroxyde und Persäuren an der Anode

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Robert Zumbrunn

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1927

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 18. Oktober 1927.

Prof. Dr. Fr. Fichter
Dekan.

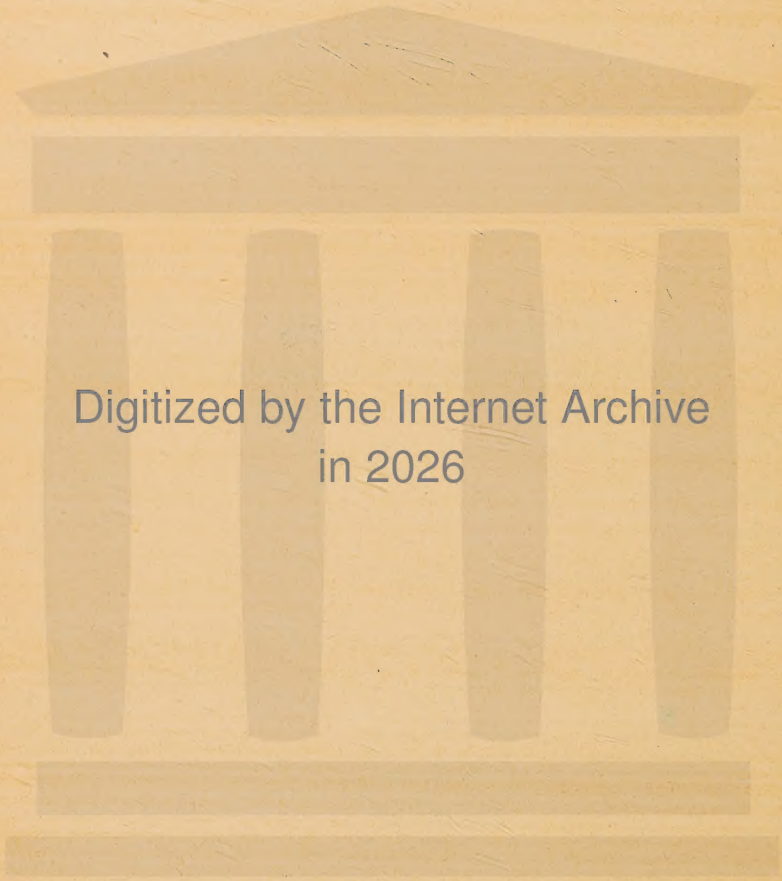
Herrn *Robert Zumbrunn* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 18. Oktober 1927 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 18. Oktober 1927 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der schweiz. Landesbibliothek Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen X,
Fasciculus Sextus.

MEINEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546707_0106

Über Di-capronyl-peroxyd und Capron-persäure und über den Nachweis von Peroxyden bei der Elektrolyse des Kalium-capronates.

1. Einleitung.

Zur Stützung der Hypothese, dass bei der *Kolbe*'schen elektrochemischen Kohlenwasserstoffsynthese als primäre Produkte Di-acidyl-peroxyde entstehen, die dann ihrerseits durch Wärmewirkung an der Anode in Kohlendioxyd und die aus zwei Alkylen aufgebauten Kohlenwasserstoffe zerfallen[2]), suchten wir den experimentellen Nachweis der Bildung eines Di-acidyl-peroxyds an der Anode zu erbringen. An anderer Stelle[3]) haben wir die bisherigen Versuche in dieser Richtung zusammengefasst und die Grundsätze dargelegt, die uns bei der Wahl von n. Capronsäure für diese Aufgabe leiteten: die Capronate beanspruchen nach *Julius Petersen*[4]) 75% der anodischen Stromarbeit für die Synthese des n. Decans, während die zwischen Essigsäure und n. Capronsäure stehenden Homologen der Hauptsache nach Alkylene und Ester liefern; die n. Capronate sind leicht löslich, so dass man ihre Lösungen ohne die Gefahr des Einfrierens tief kühlen kann; die Molekel der Capronsäure ist gross genug, um die nötige Stabilität des Peroxyds zu gewährleisten, die dem hochexplosiven Di-acetyl-peroxyd, dem sonst am besten geeigneten Musterbeispiel, völlig abgeht.

Die n. Capronate boten weiterhin auch die Möglichkeit, die *Hofer-Moest*'sche Reaktion in ihren Grundursachen an der Anode zu verfolgen; denn wenn auch das n. Decan das Hauptprodukt bei der Elektrolyse ausmacht, so gehen doch, sogar in saurer Lösung, 7% der Stromarbeit auf Amylen und 1,5% derselben auf n. Capronsäure-n. amylester. Wir haben deshalb auch die Muttersubstanz jener Produkte, die n. Capron-persäure, in die Untersuchung einbezogen.

2. Di-n. capronyl-peroxyd.

Um die allfällige Bildung von Di-n. capronyl-peroxyd an der Anode richtig nachweisen zu können, war es vor allem nötig, diesen Körper selbst kennen zu lernen. Wir bedienten uns zu seiner Darstellung der Wirkung von n. Capronsäure-anhydrid auf Bariumperoxyd-oktohydrat.

---

[1]) Auszug aus der Diss. *Robert Zumbrunn*, Basel 1927.
[2]) Chem. Weekblad **23**, 306—309 (1926); J. chim. phys. **23**, 492—500 (1926).
[3]) *Cohen*-Festband, Z. physikal. Ch. **130**, 49 (1927).
[4]) Z. physikal. Chemie **33**, 99, 295 (1900).

20 gr n.Capronsäure-anhydrid[1]) werden in 150 cm³ reinem Äther gelöst und mit einem Brei aus 17 gr reinem kryst. Bariumperoxyd $BaO_2 \cdot 8\,H_2O$ [2]) und 15 cm³ Wasser drei Stunden auf der Maschine geschüttelt, dann vom Bariumcapronat abfiltriert, die Ätherlösung gut getrocknet und im Vakuumexsikkator verdunstet. Es hinterbleibt ein farbloses Öl von schwachem, unangenehmem Geruch, das bei sorgfältiger Arbeit zu 95% aus Di-n.capronyl-peroxyd besteht. Zur Titration löst man 0,2—0,3 gr Peroxyd in 100 cm³ Alkohol, versetzt mit 40 cm³ 10-proz., schwach essigsaurer Kaliumjodidlösung, und titriert so lange mit Natriumthiosulfat, als beim Erwärmen auf ca. 60° noch Jod frei wird.

0,1844 gr Subst. gaben 0,4242 gr CO_2 und 0,1598 gr H_2O
0,2236 gr Subst. verbrauchten 18,39 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$
0,2712 gr Subst. verbrauchten 22,31 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$
0,3088 gr Subst. (einer andern Darstellung) verbrauchten 26,19 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$.

$C_{12}H_{22}O_4$ Ber. C 62,57 H 9,63 O 6,951%
Gef. „ 62,74 „ 9,70 „ 6,58; 6,58; 6,78%
Peroxydgehalt 94,65; 94,66; 97,60%.

Di-n.capronyl-peroxyd erstarrt nicht im Kältegemisch. Beim langsamen Erhitzen im Kapillarrohr beobachtet man bei 64—65° beginnende Gasentwicklung. Bei 84—85° tritt Verpuffung unter Rauchbildung ein. Das Peroxyd ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, aber unlöslich in Wasser. Schwefelsaure Titandioxydlösung gibt erst nach mehrtägigem Stehen und Umschütteln schwache Gelbfärbung. p-Toluidin in verdünnter ätherischer Lösung wird langsam rot gefärbt. Wir haben noch nicht ermittelt, ob es sich dabei um p-Azotoluol, oder um die sog. *Barsilowsky*'sche Base, Amino-toluchinon-di-p-tolyl-imid[3]), oder um einen andern roten Stoff handelt.

Di-n.capronyl-peroxyd und Phenylhydrazin. Im Bestreben, eine Reaktion zum Nachweis von Di-n.capronyl-peroxyd zu finden, die in der Bildung eines krystallisierten Körpers gipfelt, liessen wir 2 gr Di-n.capronyl-peroxyd, in 20 cm³ Äther gelöst, auf 1 gr frisch destilliertes Phenylhydrazin einwirken. Nach kurzer Zeit kocht der Äther auf, unter Braunfärbung, und beim Erkalten schieden sich kleine Kryställchen von n.Capronyl-phenylhydrazid ab, deren Menge sich beim Zusatz von Petroläther noch vermehrt. Das n.Capronsäure-phenylhydrazid entsteht vermutlich nach Gleichung (1)

(1)
$$\begin{array}{l} C_5H_{11}\cdot COO \\ | \\ C_5H_{11}\cdot COO \end{array} + \begin{array}{l} H \\ | \\ NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array} = C_5H_{11}\cdot COOH + C_5H_{11}\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$$

worauf die Capron-persäure das noch vorhandene Phenylhydrazin oxydiert. n.Capronylphenylhydrazid schmilzt[4]) bei 95°,5—96°,5.

---

[1]) Dargestellt aus reiner n.Capronsäure von *C. A. F. Kahlbaum* nach *W. Autenrieth*, B. **34**, 182 (1901); Sdp.$_{13\ mm}$, 139,5—142°.

[2]) Frisch dargestellt aus Bariumhydroxydlösung und verdünntem Hydroperoxyd, und an der Luft getrocknet; Peroxydgehalt 100,4—100,9%. Die angegebene Menge bedeutet einen Überschuss von 16% über die berechnete. Bariumhydroxydhaltige Präparate sind ungeeignet, sie spalten das Di-n.capronyl-peroxyd, siehe 4, c.

[3]) A. **207**, 102 (1881).

[4]) Das n.Capronyl-phenylhydrazid wurde von *W. Autenrieth*, B. **20**, 3190 (1887) entdeckt, und der Smp. damals zu 116—117° angegeben. Auf unsere Bitte hin hat Prof. *Autenrieth* wenige Tage vor seinem unerwarteten Tode (25. I. 26) jene Angabe nachgeprüft und nun in vollkommener Übereinstimmung mit uns 95°,5—96°,5 gefunden.

0,1844 gr Subst. gaben 22,2 cm³ N_2 (16°, 723 mm)
$C_{12}H_{18}ON_2$ Ber. N 13,59%
Gef. „ 13,44%

Da im Verlauf der Elektrolyse der Capronate auch Capronsäure-amylester entsteht, und ausserdem selbstverständlich mit der Gegenwart unveränderter Capronsäure zu rechnen ist, haben wir uns noch davon überzeugt, dass keiner dieser beiden Stoffe mit Phenylhydrazin in siedender ätherischer Lösung Capronsäure-phenylhydrazid liefert, und dass sie somit den Nachweis des Peroxyds auf diesem Wege nicht stören würden.

3. n. Capron-persäure.

Die n. Capron-persäure wurde in Anlehnung an *J. d'Ans* und *W. Frey*[1]) nach Gleichung (2) dargestellt:

(2) $\left.\begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \end{matrix}\right\rangle O + H_2O_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOOH \end{matrix}$

20 gr n. Capronsäure-anhydrid werden unter Eiskühlung langsam mit 6 gr 100-proz. Schwefelsäure zusammengerührt; die Mischung soll farblos sein. Zu dieser Lösung setzt man im Verlauf einer Stunde unter weiterem Kühlen und Rühren 6,8 gr 93-proz. Hydroperoxyd[2]). Man rührt und kühlt noch eine Stunde und lässt dann allmählich auf Zimmertemperatur kommen, wobei noch während 20 Stunden weiter gerührt wird. Das Gemisch trennt sich mittlerweile in zwei Schichten, deren obere, die Capron-persäure enthaltende, im Scheidetrichter abgehoben und unter 13 mm Druck destilliert wird. Zuerst geht von 45—61° wässriges Hydroperoxyd über, dann folgt bei 62—63° die Capron-persäure. Gleichzeitig zeigte sich aber Schaumbildung und Verschlechterung des Vakuums; der Rest im Destillierkolben färbte sich gelb und kochte plötzlich unter Verkohlung auf.

Die bei 62—63° aufgefangene Fraktion wurde unter 0,5 mm Druck (Quecksilberdampf-Vakuumpumpe nach *Volmer*) nochmals destilliert und siedete nun der Hauptmenge nach unzersetzt bei 41—42°; sie erstarrt in der eisgekühlten Vorlage zu weissen Krystallen vom Smp. + 15°. Die farblose, flüssige n. Capron-persäure besitzt einen äusserst stechenden Geruch; sie löst sich leicht in Alkohol, Äther und Petroläther, ist aber in Wasser schwer löslich. Im Reagenzglas über freier Flamme erhitzt, verpufft sie unter Feuererscheinung. Beim langsamen Erhitzen im Wasserbad sieht man bei 75° die ersten Gasbläschen, worauf gewöhnlich die Verpuffung folgt. Auch beim Stehen in Zimmertemperatur zersetzt sie sich langsam, und nach acht Tagen ist der Gehalt von 98% auf 70% gesunken.

Die Ausbeute an reiner Capron-persäure betrug 9—10 gr aus 20 gr Capronsäure-anhydrid. Zur Titration liessen wir die Persäure

[1]) B. **45**, 1845 (1912).

[2]) Aus 30-proz. „Perhydrol" wird durch Destillation im Vakuum nach *Ahrle*, J. pr. [2] **79**, 139 (1909) zunächst 80-proz. Hydroperoxyd dargestellt und dieses unter 11 mm Druck bei 50—52° vorsichtig zur Hälfte abdestilliert; der Rückstand besitzt dann ca. 95% Gehalt.

0,0985 gr Subst. verbrauchten 55,69 cm³ 0,1-n. $KMnO_4$
H_2O_2 Ber. O 47,04%
Gef. „ 45,23%
Peroxydgehalt 93,15%.

mit einer wässrig-acetonischen, durch Essigsäure schwach angesäuerten Kaliumjodidlösung reagieren; sie setzt Jod augenblicklich in Freiheit.

0,1021 gr Subst. verbrauchten 15,19 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$
0,0960 gr Subst. verbrauchten 14,29 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$

$C_6H_{12}O_3$ Ber. O 12,12%
Gef. „ 11,902; 11,909%
Persäuregehalt 98,20; 98,27%.

Der Zusatz von konz. Kalilauge veranlasst sofortige Sauerstoffentwicklung unter Schäumen; verdünnte Kalilauge wirkt langsamer. Schwefelsaure Titandioxydlösung wird nach kurzer Zeit gelb wegen der nach (3) eintretenden Hydrolyse

(3) $$C_5H_{11} \cdot COOOH + H_2O = C_5H_{11} \cdot COOH + H_2O_2$$

Ätherische Lösungen von Anilin und p-Toluidin werden allmählich smaragdgrün gefärbt, unter Bildung der Nitrosoverbindungen[1]); noch eine 0,1-proz. Persäurelösung zeigt die Reaktion.

Aus Manganosulfat in schwefelsaurer Lösung scheidet sich bei gelindem Erwärmen Braunstein ab. Die Bildung von Permangansäure aus Manganosulfat liess sich nicht erzwingen; dagegen verzögert Capron-persäure eigentümlicherweise die Entfärbung einer schwefelsauren Kaliumpermanganatlösung durch Hydroperoxyd, so dass es ausgeschlossen erscheint, mit Hilfe von Permanganat Capron-persäure auf einen allfälligen Gehalt an Hydroperoxyd zu prüfen.

4. Versuche über die thermische Zersetzung von Di-n.capronyl-peroxyd.

Nach Analogie mit den bisher geprüften Peroxyden muss die Zersetzung des Di-n.capronyl-peroxyds der Hauptsache nach im Sinne der Gleichung (4) verlaufen:

(4)
$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array} + \begin{array}{l} CO_2 \\ CO_2 \end{array}$$
n.Decan

Dies trifft aber nur zu, wenn sich die Zersetzung explosionsartig abspielt; wenn man sie langsam, unterhalb des Explosionspunktes, z. B. bei 70°, vor sich gehen lässt, so macht sich die Hydrolyse zu n.Capron-persäure nach (5) geltend:

(5)
$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \end{array} + \begin{array}{l} H \\ OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOOH \end{array}$$

Auf diese folgt dann die Zersetzung der n.Capron-persäure, die ihrerseits nach (6) in drei verschiedenen Richtungen erfolgt:

(6)
a) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOOH = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH + CO_2$
Pentanol-(1)

b) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{=}CH_2 + H_2O$
Penten-(1)

c) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH + HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 =$
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot OC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$
n.Capronsäure-n.amylester

[1]) Vgl. *J. d'Ans* und *W. Frey*, B. **45**, 1850 (1912).

Auch wenn man von wasserfreien Präparaten des Di-n.capronylperoxyds ausgeht und sie explosiv zersetzt, so tritt die Hydrolyse nach (5) teilweise in Erscheinung, weil neben allen andern Reaktionen auch eine Abspaltung von Sauerstoff stattfindet, der seinerseits andere Molekeln oxydiert und dadurch Wasser liefert, wie dies für das Dibenzoyl-peroxyd kürzlich von *H. Erlenmeyer*[1]) bewiesen wurde. Selbst so kleine Wassermengen veranlassen aber bei den sich einstellenden hohen Zersetzungstemperaturen rasche Hydrolyse des Peroxyds. Im Gegensatz dazu beanspruchen Versuche, diese Hydrolyse direkt mit überschüssigem Wasser zu vollziehen, mehr Zeit, und sind erschwert durch die Unlöslichkeit des Peroxyds und durch den Übelstand, dass die entstehende Persäure ihrerseits teilweise unter Sauerstoffverlust zerfällt. Nur in schwach alkalisch reagierenden Medien ist eine glatte und rasche Hydrolyse nach (5) durchführbar.

Diese verwickelten Verhältnisse bringen es mit sich, dass die Zersetzung von Di-n.capronyl-peroxyd meist alle genannten Produkte, Kohlendioxyd, n.Decan, Penten-(1), Pentanol-(1) und Capronsäure-n.amylester in wechselnden, durch die Versuchsanordnung bedingten Mengen nebeneinander liefert.

a) *Explosive Zersetzung.* Das gut getrocknete Di-n.capronylperoxyd, in Portionen von 0,2—0,3 gr, wurde in einer innen verzinnten, dicht verschraubbaren Röhre aus Phosphorbronze von 165 mm Länge, 7 mm Wandstärke und 16 mm Lichtweite mit Gaszu- und Gasableitungsrohr durch kurzes Erhitzen mit dem Brenner explodiert, dann sofort gekühlt und das Kohlendioxyd durch Absorption in einem Kaliapparat bestimmt, indem man zuletzt noch drei Stunden lang kohlendioxydfreie Luft durch die ganze Apparatur saugt.

0,2665 gr Peroxyd v. 76,55% = 0,2046 reines Peroxyd gaben 0,0745 statt 0,0780 gr CO_2

0,2578 gr Peroxyd v. 76,55% = 0,1974 gr reines Peroxyd gaben 0,0693 statt 0,0755 gr CO_2

0,2683 gr Peroxyd v. 76,55% = 0,2054 gr reines Peroxyd gaben 0,0753 statt 0,0785 gr CO_2

Kohlendioxydausbeute in Proz. der Theorie: 95,52; 91,85; 95,89%.

Der flüssige Rückstand in der Bombe, dem mit 10-proz. Kalilauge allfällige Capronsäure entzogen wurde, bestand der Hauptsache nach aus n.Decan vom Sdp. 172—173°; im Vorlauf war etwas n.Amylalkohol vom Sdp. 137—138° vorhanden. Durch 18-stündiges Schütteln des Gemisches mit einer durch Sodazusatz alkalisch gemachten Kaliumpermanganatlösung[2]) wurde der Amylalkohol oxydiert; nach Zusatz von Kalilauge gewannen wir durch Extraktion mit Äther reines n.Decan vom Sdp. 172—173°.

0,1021 gr Subst. gaben 0,3162 gr CO_2 und 0,1411 gr H_2O

$C_{10}H_{22}$ Ber. C 84,40 H 15,60%

Gef. „ 84,46 „ 15,46%

[1]) Helv. **10**, 620 (1927). [2]) Vgl. *H. Fournier*, C. r. **144**, 331 (1907).

Das Di-n.capronyl-peroxyd war demnach im wesentlichen nach Gleichung (4) zerfallen; daneben war Hydrolyse nach (5) eingetreten, und Bildung von n.Amylalkohol = Pentanol-(1) nach (6a).

b) *Langsame Zersetzung.* Je etwa 3 gr Di-n.capronyl-peroxyd werden in einem starkwandigen Reagenzglas mit Seitenrohr, das einen Gummistopfen mit Kapillare trägt, im Paraffinbad 1—2 Stunden lang vorsichtig auf 65—70° erhitzt, wobei eine regelmässige Gasentwicklung eintritt. Die Temperatur wird hierauf eine Stunde lang auf 100° und schliesslich eine Viertelstunde lang auf 120—130° gesteigert; das Peroxyd ist dann völlig zersetzt. Das entweichende Gas führt Penten-(1) in Dampfform mit sich[1]): es ging durch einen mit Bromwasser beschickten Kaliapparat und schied dort 1,2-Di-brompentan,

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br, \text{ ab.}$$

0,1647 gr Subst. gaben 0,2680 gr AgBr

$C_5H_{10}Br_2$ Ber. Br 69,52%

Gef. „ 69,25%

Decan war nicht vorhanden; dagegen liess sich Pentanol-(1) durch seinen Siedepunkt 137—138° und durch die Oxydation mit Permanganat zu n.Valeriansäure nachweisen. Das Calciumsalz derselben wurde analysiert:

0,3659 gr Subst. gaben 0,2041 gr CaSO

$Ca(C_5H_9O_2)_2$ Ber. Ca 16,54%

Gef. „ 16,42%

c) Hydrolyse des Di-n.capronyl-peroxyds. Gewogene Mengen von Di-n.capronyl-peroxyd wurden mit der hydrolysierenden Flüssigkeit im Thermostaten geschüttelt; nach Schluss des Versuchs wird auf 0° abgekühlt, mit 60 cm³ Alkohol versetzt, und nach Zugabe eines eiskalten Gemisches von 2 gr Kaliumjodid, 2 gr Wasser, 7 cm³ Alkohol und 1 cm³ Eisessig durch Titration mit Natriumthiosulfat das der Persäure entsprechende sofort abgeschiedene Jod, und das dem Peroxyd entsprechende, erst durch gelindes Erwärmen abscheidbare Jod bestimmt.

Tabelle I.

Vers. Nr.	Peroxyd 80,2%	Lösung	Temp.	Zeit Min.	cm³ Titre $Na_2S_2O_3$ 0,1102 sofort	nachträgl.	Summe	aus angew. Peroxyd berechnet	Verlust
3	0,3711	20 cm³ H_2O	40°	100	0,20	23,10	23,30	23,47	0,17
4	0,5390	20 cm³ H_2O	50°	300	0,60	29,05	29,65	34,10	4,45
5	0,4071	20 cm³ H_2O	60°	180	0,40	15,65	16,05	25,76	9,71
6	0,4432	1 gr Borax 25 cm³ H_2O	40°	180	3,50	21,90	25,40	28,04	2,64
8	0,4085	0,25 gr $NaHCO_3$ 20 cm³ H_2O	40°	180	2,80	19,50	22,30	25,84	3,54

[1]) Darum fallen Kohlendioxydbestimmungen stets zu hoch aus, weil sich das bei 39° siedende Penten-(1) in der Kalilauge kondensiert.

Die Hydrolyse mit Wasser allein bei niedriger Temperatur verläuft langsam, und die entstandene Persäure geht oberhalb 40° während des Versuches unter Sauerstoffabgabe grossenteils verloren. Borax oder Natriumbicarbonat hydrolysieren rascher; vielleicht spielt bei der langsamen Zersetzung nach b) der Alkaligehalt des Glases eine Rolle. Die Beständigkeit des Di-n.capronyl-peroxyds gegen Wasser bei wenig erhöhter Temperatur entspricht, angesichts der Beständigkeit des Capronsäure-anhydrids, völlig dem Verhalten, das man nach der Regel von *J. Böeseken* und *H. Gelissen*[1]) zu erwarten hat.

Mit Bariumhydroxydlösung tritt die Hydrolyse schon bei Zimmertemperatur glatt ein und ist in 12 Stunden beendet. Es fällt ein Niederschlag von Barium-capronat aus, der eine gewisse Menge Bariumperoxyd-hydrat einschliesst, weil die entstandene Capron-persäure teilweise unter Bildung von Hydroperoxyd nach (3) (s. o.) verseift wird. Im frischen Filtrat lässt sich n.Capron-persäure durch alle ihre Reaktionen kennzeichnen; nach eintägigem Stehen ist sie verschwunden.

Die Hydrolyse des Di-n.capronyl-peroxyds durch Natriumbicarbonat (Tabelle I, Versuch 8) entspricht der *Hofer-Moest*'schen Reaktion, wo das an der Anode entstehende Di-acidyl-peroxyd durch das zugesetzte Bicarbonat zur Persäure hydrolysiert wird, so dass nur die Zersetzungsprodukte der letzteren, die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohole gefasst werden können.

5. Versuche über die thermische Zersetzung von n.Capron-persäure.

Die Theorie des Zerfalls von n.Capron-persäure ist schon im Abschnitt 4 entwickelt und in den Gleichungen (6a) bis (6c) formuliert worden. Zu diesen kommt noch Gleichung (7), die den Zerfall der Persäure unter Sauerstoffverlust wiedergibt:

(7) $$C_5H_{11} \cdot COOOH = C_5H_{11} \cdot COOH + \tfrac{1}{2} O_2$$

a) *Explosive Zersetzung.* 2—3 gr n.Capron-persäure wurden in einem Glaskügelchen abgewogen, in die unter 4a) beschriebene Röhre von Phosphorbronze gebracht und durch Eintauchen in ein Salpeterbad von 240° zur Explosion veranlasst.

Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden die Gase aus der Bombe durch ein System von Absorptionsapparaten geleitet, bestehend aus einem Calciumchloridrohr, zwei Natronkalkröhren und zwei mit Kaliumbromid gefüllten Kaliapparaten; im ersten dieser Apparate war das Kaliumbromid mit Brom gesättigt, das zweite hielt das aus dem ersten durch den Gasstrom entführte Brom zurück. Der Rest der Gase wurde aus der Bombe durch dreistündiges Durchsaugen von Luft ausgewaschen. Diese Anordnung erlaubte, gleichzeitig Kohlendioxyd und Penten zu bestimmen.

2,2743 gr Persäure von 85,47% = 1,9438 gr reine Persäure gaben 0,5480 statt 0,6475 gr CO_2 und 0,1989 statt 1,0312 gr Penten-(1)

Kohlendioxydausbeute in Proz. der Theorie:	84,64%
Pentenausbeute in Proz. der Theorie	19,29%

[1]) Proc. Acad. Sci. Amsterdam **28**, 627 (1925).

Das in den Kaliapparaten angesammelte 1,2-Dibrom-pentan wurde durch Natriumcarbonatlösung von Brom und durch Ausfrieren von Wasser befreit.

0,1208 gr Subst. gaben 0,1975 gr AgBr
$C_5H_{10}Br_2$ Ber. Br 69,52%
Gef. „ 69,58%

In der Bombe blieb eine bräunliche Flüssigkeit, die mit Äther gelöst, mit Kaliumhydroxydlösung zur Entfernung der Capronsäure geschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet wurde. Bei der Destillation wurde der Siedepunkt 222—225° gefunden; es handelt sich demnach um n.Capronsäure-n.amylester, dessen Siedepunkt *A. Simonini*[1]) mit 222—227° angibt. Sdp.$_{15\ mm}$ 109—111°.

0,1420 gr Subst. gaben 0,3700 gr CO_2 und 0,1489 gr H_2O
$C_{11}H_{22}O_2$ Ber. C 70,90 H 11,91%
Gef. „ 71,06 „ 11,73%

b) *Langsame Zersetzung.* n.Capron-persäure wurde in einem kleinen Destillierkölbchen im Glycerinbad vorsichtig auf 75° erhitzt und nach 4—5 Stunden die Temperatur für je eine Stunde auf 100° und auf 160° gesteigert. Da nur untergeordnete Mengen Penten-(1) entwichen, wurden die kondensierbaren Zersetzungsprodukte in einer Vorlage aufgefangen, an die sich ein Kaliapparat zur Bestimmung des Kohlendioxyds anschloss. Die am Ende der Apparatur austretenden Gase enthielten freien Sauerstoff und brachten einen glimmenden Holzspan zum Aufglühen.

1,2498 gr Persäure v. 95% = 1,1788 gr reine Persäure gaben
0,0790 gr statt 0,3926 gr CO_2
2,9094 gr Persäure v. 95% = 2,7639 gr reine Persäure gaben
0,1225 statt 0,9206 gr CO_2
Kohlendioxydausbeute in Proz. der Theorie: 20,12; 13,31%

Die flüssigen Rückstände bestanden aus Wasser und einer leichteren Schicht, aus der 0,7556 gr n.Capronsäure-n.amylester nach dem Alkalisieren mit Kalilauge abgetrennt wurden, während aus der alkalischen Lösung 4,9205 gr Bariumcapronat, entsprechend 3,1084 gr n.Capronsäure ausfielen. Wenn auch diese Ausbeuten nicht restlos das Gewicht des Ausgangsmaterials ergeben, so zeigen sie doch klar, dass ein grosser Teil der angewandten Capron-persäure bei der langsamen Zersetzung einfach unter Verlust von Sauerstoff nach (7) zerfallen ist.

Als bemerkenswertes Ergebnis der verschiedenen Zersetzungsversuche sei hervorgehoben, dass aus der Persäure niemals Pentanol-(1) nach (6a) erhalten wurde, sondern ausschliesslich Penten-(1) nach (6b) oder n.Capronsäure-n.amylester nach (6c), während doch die Zersetzung des Di-n.capronyl-peroxyds Pentanol-(1), und zwar nach unserer Auffassung auf dem Wege über n.Capron-persäure, geliefert hatte. Der Unterschied liegt offenbar darin begründet, dass die n.Capron-persäure schon von der Darstellung her etwas Capronsäure enthält und im Ver-

[1]) M. **13**, 323 (1892).

lauf der Zersetzung nach (7) weitere Capronsäure bildet. Das entstehende Pentanol-(1) findet also genug n. Capronsäure zur Veresterung und Stabilisierung vor, während beim Zerfall des reinen und relativ haltbareren Di-capronyl-peroxyds n. Capronsäure fehlt. Bei der *Hofer-Moest*'schen elektrochemischen Alkoholdarstellung wird die Bildung von Estern durch die alkalische Reaktion des Elektrolyten unterbunden.

6. Warum zerfallen die Di-acidyl-peroxyde an der Anode?

a) *Versuche mit Platin und Platingiften.* Von den zwei möglichen Einflüssen, lokale Wärmewirkung der arbeitenden Anode infolge der unvermeidlichen gleichzeitigen Oxydation eines gewissen Anteils der Fettsäure[1]) und katalytischen Zersetzung durch das Edelmetall der Anode, ist der zweite auszuschliessen. Einerseits hat *H. Wieland* mit Prof. *Pascual-Vila*[2]) das Verhalten von Di-acetyl-peroxyd gegen Platin und Palladium geprüft, aber keine *Kolbe*'sche Reaktion beobachtet. Andrerseits haben wir das Di-n. capronyl-peroxyd in Parallelversuchen einmal in Gegenwart von reinem Wasser, das andere Mal in Gegenwart von nach *Bredig*[3]) dargestellten wässrigem Platinsol im Wasserbad allmählich erwärmt: in beiden Fällen trat die erste Gasentwicklung bei 61°, die lebhafte Zersetzung bei 71° ein. Irgend ein Einfluss des Platinsols war nicht festzustellen. Ebensowenig veränderte ein Zusatz von Platinmohr den Verpuffungspunkt 84—85° von wasserfreiem Di-n. capronyl-peroxyd.

Wenn das Platin der Anode die Zersetzung von Di-acidyl-peroxyden katalytisch beschleunigt, so müsste man erwarten, dass nach Zusatz von Platingiften[4]) das Peroxyd erhalten bleibt, vorausgesetzt, dass es an einer vergifteten Anode überhaupt entsteht. *C. J. Thatcher*[5]) hat in verwandter Weise die elektrochemische Umwandlung von Thiosulfat in Tetrathionat durch Spuren von Mercuricyanid weitgehend beeinflussen können. Wir setzten darum Parallelversuche mit Kaliumpropionat an, wo im gleichen Apparat dieselbe Lösung das eine Mal mit, das andere Mal ohne Zusatz von Mercuricyanid oder Arsentrioxyd elektrolysiert und das entwickelte Kohlendioxyd gemessen wurde.

Der Elektrolyt enthielt 11 gr Kaliumpropionat und 7,4 gr Propionsäure in 20 cm^3; die benetzte Anodenfläche betrug 3,5 cm^2, die Stromstärke 0,5 Amp., die Stromdichte 0,14 Amp./cm^2, die Temperatur 5°.

Tabelle II.

Elektrolyt	Coulombmeter gr Cu	gr CO_2	gr CO_2/Farad	Oxydat.-Reaktionen
ohne Gift . . .	0,6343	0,5377	26,94	—
mit 0,5 gr $Hg(CN)_2$	0,8083	0,6160	24,22	-
mit 0,5 gr As_2O_3 .	1,3647	1,2320	28,69	—

[1]) Chem. Weekbl. **23**, 308 (1926).
[2]) A. **446**, 60 (1926).
[3]) Z. physikal. Ch. **31**, 272 (1899).
[4]) *G. Bredig*, Z. physikal. Ch. **37**, 1 (1901).
[5]) Z. physikal. Ch. **47**, 641 (1904).

Trotz kräftiger Vergiftung ist also kein wesentlicher Einfluss auf den Verlauf der Reaktion zu beobachten; die Unterschiede beruhen vielleicht nur auf Messfehlern wegen der angewandten relativ kleinen Strommengen. Die Elektrolyse der Alkalisalze der Fettsäuren ist offenbar keine empfindliche Reaktion, und durch Katalysatorgifte wird weder die Bildung noch der Zerfall der Peroxyde oder der Persäuren merkbar geändert.

Wir haben bei allen drei Versuchen im Elektrolyten nach Peroxyden und Persäuren gefahndet, aber auch bei den vergifteten nichts davon finden können.

b) *Versuche mit Kaliumacetat an Graphitanoden.* Da nach den geschilderten Experimenten das Edelmetall nicht die Ursache des Zerfalls der Di-acidyl-peroxyde und der Persäuren ist, so kann nur die Wärmeentwicklung an der Anode dafür verantwortlich gemacht werden. Die geringe Empfindlichkeit der *Kolbe*'schen Reaktion gegen Platingifte legte ferner den Gedanken nahe, dass die Platinanoden überhaupt entbehrlich seien. Wir untersuchten daher das Verhalten einer essigsauren Kaliumacetatlösung an Graphitanoden und fanden in der Tat genau dieselben Produkte wie an der Platinanode; allerdings sind die Mengenverhältnisse verschoben. Bisher hat man angenommen[1]), dass nur glattes Platin oder glattes Iridium zur Äthansynthese geeignet seien; diese Ansicht muss aufgegeben werden, die *Kolbe*'sche Synthese geht auch an Graphitanoden vor sich.

Ein weites Reagenzglas mit einem seitlichen Gasentbindungsrohr trägt in einem vierfach gelochten Gummistopfen zwei *Acheson*-Graphitstäbchen von 3 mm Durchmesser, die 20 mm tief in den Elektrolyten tauchen (benetzte Oberfläche je 1,88 cm^2); ein Thermometer; ein bis auf den Boden reichendes Kapillarrohr zum Luftdurchsaugen am Schluss der Elektrolyse. Der Elektrolyt besteht aus 20 cm^3 einer 50-proz. Kaliumacetatlösung, die mit 4 cm^3 Eisessig versetzt sind. Von aussen wird mit Eiswasser gekühlt; die Temperatur des Elektrolyten hält sich auf 25°; die Klemmenspannung an den Graphitstäben beträgt 16 Volt.

Tabelle III.

Anodische Stromdichte Amp./cm^2	Coulombmeter gr Cu	Dauer Min.	gr CO_2	gr CO_2/Farad
0,169	0,6296	100	0,6271	31,66
0,205	0,6091	80	0,6140	31,53

Die Stromausbeute erreicht rund 72% der für die *Kolbe*'sche Reaktion berechneten; doch steckt darin auch das aus der Totaloxydation der Essigsäure stammende Kohlendioxyd.

Nachweis des Äthans. Das aus einer ähnlichen Lösung aus einem U-rohr entwickelte, durch Kalilauge von Kohlendioxyd und durch Pyrogallol von Sauerstoff befreite Äthan (die Luft war durch eine

[1]) *Fr. Foerster* und *A. Piguet*, Z. El. Ch. **10**, 729 (1904).

genügend lange Vorelektrolyse völlig verdrängt worden) wurde der Explosionsanalyse unterworfen.

Äthanvolumen	11,2 cm³
Mit Sauerstoff	53,1 „
Nach d. Explosion	42,1 „
Kontraktion	11,0 „
Nach Absorption von CO_2	33,1 „
demnach CO_2	9,0 „

C_2H_6 Ber. Verhältnis $\frac{\text{Kontraktion}}{CO_2}$ 1,25

Gef. „ $\frac{11,0}{9,0} = 1,22$

Bestimmung der Ausbeute an Äthan. Im Coulombmeter abgeschiedenes Kupfer 0,1306 gr, Äthanvolumen (0°, 760 mm Trockenheit) 5,53 cm³ entsprechend 0,0075 gr; Stromausbeute 12,17%. An Platinanoden erreicht die Stromausbeute an Äthan nach *J. Petersen* 85%!

Essigsäure-methylester. Um die Menge des bei jeder Elektrolyse durch den Geruch sich verratenden Essigsäure-methylesters zu bestimmen, wurde ein Versuch mit 48,91 Ampèrestunden durchgeführt, der Elektrolyt so lange destilliert, bis ein Drittel des Volumens übergegangen war, das Übergehende mit n. Natronlauge genau neutralisiert, mit einer gemessenen Menge überschüssiger n. Natronlauge am Rückflusskühler verseift und dann mit n. Salzsäure zurücktitriert. Verbraucht wurden 27,3 cm³ n. Natronlauge, die 1,6388 gr Essigsäure oder 2,022 gr Essigsäure-methylester entsprechen. Die Stromausbeute an Methylalkohol bezw. Essigsäure-methylester berechnet sich demnach zu 2,99%, währenddem sie an blanken Platinanoden etwa 2% ausmacht.

c) *Versuche mit Kaliumcapronat an Graphitanoden.* Noch ausführlicher haben wir das Verhalten des Kaliumcapronats an Graphitelektroden untersucht.

Das Kaliumcapronat stellt man durch Neutralisieren von 17 gr reinem Kaliumcarbonat in 200 cm³ Wasser mit 30 gr n. Capronsäure und Eindampfen zur Trockene dar; der geringe Säureüberschuss entweicht dabei. Krystallpulver.

0,2340 gr Subst. gaben 0,1315 gr K_2SO_4

$C_6H_{11}O_2K$ Ber. K 25,38%

Gef. „ 25,22%

Eine dreihalsige, 250 cm³ fassende *Woulff*'sche Flasche trug im mittleren und seitlichen Tubus je eine Graphitelektrode von 3 mm Durchmesser und im dritten Tubus ein Gasentbindungsrohr; die Flasche wurde mit Hilfe eines ringförmigen, mit feinen Löchern versehenen Bleirohres von kaltem Wasser überströmt. Die entweichenden Gase gingen durch zwei mit einer Lösung von Brom in Kaliumbromid beschickte Kaliapparate. Im Verlauf der Elektrolyse sammelte sich in

der *Woulff*'schen Flasche ein Öl auf dem Elektrolyten; in den Kaliapparaten wurde unter Entfärbung des Broms ein schweres unten liegendes Öl abgeschieden.

Elektrolyt: 15 gr Kalium-n.capronat, 10 gr n.Capronsäure, 45 gr Wasser
Elektrolysendauer: 45 Stdn. 35 Min.
Cu im Coulombmeter: 29,90 gr
Stromdichte an der Anode: 0,267 Amp./cm²
Klemmenspannung zwischen den Graphitstäben: 35 Volt
Temperatur des Elektrolyten: 30°.

Der Elektrolyt, der durch Graphitstaub von der aufgerauhten Anode schwärzlich gefärbt war, wurde samt dem Öl nach dem Alkalisieren mit Kalilauge mit Wasserdampf destilliert; n.Capronsäure-n.amylester ist schwer verseifbar und hält diese Behandlung ohne grosse Einbusse aus. Es gingen 12,5 gr Öl über, die mit Äther gesammelt, sorgfältig getrocknet und im *Widmer*'schen Apparat[1]) destilliert wurden. Die drei Fraktionen von 115—140°, von 171—174° (Hauptfraktion) und von 215—223° bestanden der Reihe nach aus n.Amylalkohol (Pentanol-(1)) mit etwas Penten, n.Decan und n.Capronsäure-amylester.

Durch besondere Versuche wurde ermittelt, dass zwar reiner n.Amylalkohol mit alkalischem Permanganat glatt n.Valeriansäure liefert, dass aber Penten-(1) Buttersäure und Propionsäure ergibt. Der Nachweis des n.Amylalkohols in der pentenhaltigen Fraktion 115—140°, 2,5 gr, wurde darum folgendermassen geführt: das Öl wurde mit natriumcarbonathaltiger Kaliumpermanganatlösung etwa 20 Stunden lang bei Zimmertemperatur geschüttelt, das Unangegriffene (n.Decan) nach Zusatz von Kalilauge mit Wasserdampf destilliert, dann der Braunstein mit Schwefelsäure und Oxalsäure reduziert und die saure Lösung wieder destilliert. Das fettsäurehaltige Destillat wurde dann mit Calciumcarbonat am Rückflusskühler neutralisiert, die Lösung eingedampft und schliesslich mit 4-proz. Silbernitratlösung fraktioniert gefällt.

I. Fraktion 0,1396 gr Subst. gaben 0,0723 gr Ag
0,1183 gr Subst. gaben 0,0612 gr Ag
$C_5H_9O_2Ag$ Ber. Ag 51,63%
Gef. „ 51,79; 51,73%

Damit ist n.Valeriansäure und also n.Amylalkohol als Produkt der Elektrolyse nachgewiesen.

II. Fraktion 0,0736 gr Subst. gaben 0,0406 gr Ag
$C_4H_7O_2Ag$ Ber. Ag 55,34%
Gef. „ 55,16%

Die so nachgewiesene Buttersäure entstammt dem im n.Amylalkohol gelösten Penten.

Die Hauptfraktion, Sdp. 171—174°, 8 gr, wurde durch Schütteln mit alkalischer Permanganatlösung kaum verändert und zeigte nachher den Sdp. 171—173°; sie war also reines n.Decan.

Die höchste Fraktion, Sdp. 215—223°, 3 gr, wurde im Vakuum destilliert: Sdp.$_{15\ mm}$ 106—110°. Siedepunkt und Geruch zeigen, dass es sich um n.Capronsäure-amylester handelt.

[1]) Helv. **7**, 59 (1924).

Das Öl aus der bromhaltigen Kaliumbromidlösung, 21 gr, siedete nach dem Reinigen und Trocknen bei 181—186°; $d_{16°} = 1{,}726$. Für 1,2-Dibrompentan wird angegeben Sdp. 184—186°, $d_{15°} = 1{,}738$. Die Identität wurde durch eine Brombestimmung erhärtet.

0.2776 gr Subst. gaben 0,4536 gr AgBr

$C_5H_{10}Br_2$ Ber. Br 69,52%
Gef. „ 69,54%

Zur quantitativen Bestimmung von Kohlendioxyd und von Penten wurden noch eigene Versuche mit einem viel kleineren Apparat angesetzt.

Tabelle IV.

6,7 gr Kaliumcapronat, 4,5 gr Capronsäure, 20 cm³ Wasser, Klemmenspannung: 30 Volt. Temp. 20°

Anodische Stromdichte Amp./cm²	Coulombmeter gr Cu	CO_2		Penten		Stromausbeute
		Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	
0,162	0,8432	0,6325	1,1672	—	—	54,19
0,166	0,8635	0,6519	1,1953	—	—	54,54
0,142	0,8903	—	—	0,2239	0,9815	22,81
0,164	0,8527	—	—	0,2212	0,9400	23,53

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass qualitativ an Graphitanoden genau dieselben Produkte entstehen wie an Platinanoden; aber die Stromausbeuten sind für die verschiedenen Produkte stark verschoben, wie folgende Zusammenstellung erkennen lässt, wobei für die Elektrolyse an Platin die von *J. Petersen*[1]) ermittelten Zahlen eingesetzt wurden.

Tabelle V.

Elektrode	Stromdichte	Amp. Std.	Penten		Pentanol		Capronsäureamylester		Decan	
Pt	0,063	51	3 gr	4,5%	5 gr	6,0%	3 gr	1,7%	104 gr	76,9%
Graphit .	0,267	24,72	6,4 gr	24,9%	2,5 gr	6,2%	3 gr	3,5%	8 gr	12,2%

Diese Zahlen zeigen, dass an der Platinanode die Kohlenwasserstoffsynthese über das Peroxyd mit 76,9% der Stromausbeute Hauptreaktion ist, während die über die Persäure entstehenden Produkte Penten-(1), Pentanol-(1) und Capronsäure-amylester zusammen 12% der Stromarbeit ausmachen, und somit 10,9% auf anderweitige Oxydationen entfallen; an der Graphitanode dagegen sinkt die Decan-bildung auf 12,2%, die Produkte aus der Persäure schiessen dafür auf 34,6% herauf, und für anderweitige Oxydationen gehen 53,2% der Stromarbeit verloren. Nur die ein hohes Oxydationspotential gewährende

[1]) Z. physikal. Ch. **33**, 324 (1900).

blanke Platinanode liefert als Hauptprodukt das Di-n.capronylperoxyd bezw. das daraus hervorgehende n.Decan; die viel ungünstigere Graphitanode ist dafür nur unvollkommen geeignet und gibt im wesentlichen die auch nach andern Erfahrungen leichter entstehende Persäure bezw. deren Zersetzungsprodukte[1]).

7. Der Nachweis von Di-n.capronyl-peroxyd und von n.Capron-persäure an der Platinanode.

a) *Vorversuche.* Da, wie im Eingang zum vorigen Kapitel ausgeführt wurde, nur die lokale Erwärmung der arbeitenden Anode für den Zerfall der organischen Peroxyde und Persäuren in Betracht kommt, so ist der Weg zur Isolierung dieser labilen Stoffe gewiesen: man muss die Anode abkühlen.

Wir begannen nun mit einem dünnen Platin-U-rohr als Anode zu arbeiten, das während der Elektrolyse von einer tiefgekühlten Salzlösung durchströmt wurde: die Kühlung besorgte eine kleine, von Mechaniker *A. Kohler* gebaute Kohlendioxyd-Eismaschine, während eine Zirkulationspumpe die kalte Calciumchloridlösung durch das Anodenrohr trieb.

Einige Experimente mit Propionaten und mit Butyraten ergaben keine Andeutung von Peroxyden.

Bei einem Versuch mit Kaliumcapronat aber, wo die Temperatur dauernd unter 0° gehalten wurde, zeigte es sich, dass das im Verlauf der Elektrolyse abgeschiedene Öl, das aus Decan, Capronsäure-amylester und Capronsäure bestand, Kaliumjodidstärkekleister schwach bläute: in der wässrigen Schicht war kein peroxydartiger Körper nachzuweisen. Diese Beobachtung diente als Ausgangspunkt für die folgenden Versuche.

b) *Hauptversuche.* Folgende Vorbedingungen sind für einwandfreie Versuche zu erfüllen:

α) der Elektrolyt muss von Anfang bis zu Ende sauer sein und bleiben, um Täuschungen durch die Bildung von Percarbonat auszuschliessen. Es wurde am Ende jeden Versuchs mit Phenolphtalein nachgeprüft.

β) Der oxydierend wirkende Körper wurde beim ersten Versuch in der Decanschicht gefunden. Dieser Umstand ist besonders günstig, weil das labile Produkt so auf Grund seiner Löslichkeitsverhältnisse von selbst aus dem Bereich der Anode kommt. Andererseits ist es nicht praktisch, jedesmal so lange elektrolysieren zu müssen, bis sich eine genügende Decanschicht gesammelt hat. Wir setzten darum von Anfang

[1]) Wir haben auch Potentialmessungen mit Kaliumcapronat an Platin- und Graphitanoden angestellt; während wir an Platin ähnliche Kurven fanden wie *G. Preuner*, Z. physikal. Ch. **59**, 678 (1907) für Kaliumacetat, zeigte das Potential an der Graphitanode zuerst nur niedrigere Werte (darum wenig Peroxyd), und bei Steigerung der Stromdichte einen wenig charakteristischen Verlauf.

an Decan zu, erkannten aber bald, dass gereinigter Petroläther denselben Dienst tut. Bei der Reinigung nahmen wir darauf Bedacht, alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe auszuschliessen. Petroläther vom Sdp. 42—50° wurde mit Bromwasser geschüttelt, bis die Färbung bestehen blieb, dann mit Sodalösung entbromt, mit Natriumsulfat getrocknet, und die ersten zwei Drittel abdestilliert; dieses Produkt war frei von ungesättigten und von bromsubstituierten Kohlenwasserstoffen.

Im Petroläther sind sowohl Di-n.capronyl-peroxyd als n.Capronpersäure leicht löslich; Hydroperoxyd löst sich darin nicht auf.

γ) Die Elektrode muss eine gute Kühlung erlauben, aber eine kleine Platinfläche blosslegen, um hohe Stromdichte zu erreichen. Wir haben verschiedene Konstruktionen durchprobiert und uns schliesslich einer „Strichanode" bedient, wie sie *Franz Fischer* und *Karl Massenez*[1]) für die Darstellung von Ozon aus Schwefelsäure verwendet haben. Ein Platinblech von 0,05 mm Stärke, 25 mm Länge und 10 mm Breite wurde in der Mitte steil dachförmig aufgebogen und dann in ein 90 mm langes Glasrohr von innen eingeschmolzen; die Stromzufuhr bewirkte ein angeschweisster Platindraht. Durch vorsichtiges Anfeilen des Glasrohres wurde hierauf ein Platinstreifen von 20 mm Länge und 0,1 mm Breite freigelegt. Diese Form der Elektrode erlaubte die höchste Stromdichte ohne schädliche Erwärmung des Elektrolyten; die das Anodenrohr verlassende Kühllösung zirkulierte noch um das ganze Elektrolysiergefäss, bevor sie wieder zur Eismaschine zurückkehrte.

δ) Das Peroxyd muss sofort aus der Nähe der Anode entfernt und in die herumwirbelnden Petroläthertropfen gebracht werden, was eine wirksame Rührung erfordert. Wir fanden einen *Wilhelm Ostwald*'schen Glasrohrrührer für den Zweck am geeignetsten.

Tabelle VI.

No.	Temp. des Elektr.	Dauer Min.	Coulombmeter gr Cu	Stromdichte Amp./cm²	cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$	Peroxyd mgr	Stromausbeute %	Wässrige Lösung mit TiO_2
11	−8°	60	0,6090	0,205	0,696	8,01	0,363	—
13	−10°	180	0,8304	0,119	1,44	16,56	0,551	sehr schwach gelb
14	−10°	180	0,7462	0,109	0,88	10,15	0,376	sehr schwach gelb
15	−10°	145	0,9336	0,166	1,07	12,28	0,363	schwach gelb
25	−3°	135	0,8305	4,096	1,04	11,71	0,389	stark gelb
27	−2°	142	0,8575	4,02	1,34	15,43	0,497	stark gelb
28	−3°	180	1,1026	4,08	1,94	22,35	0,560	stark gelb
29	−3°	240	1,3308	3,69	1,66	19,20	0,398	stark gelb
31	−4°	140	0,5789	10,46	1,27	14,58	0,696	stark gelb
33	−4°	150	0,8884	15,0	2,04	23,45	0,729	gelb

[1]) Z. anorg. Ch. **52**, 203, 229 (1907).

In Tabelle VI sind 10 von den im ganzen 36 Versuchen zusammengestellt, die mit verschiedenen Elektrodenformen durchgeführt wurden: Nr. 11—15 mit einem kurzen, senkrechten Platinröhrchen, Nr. 25 bis 29 mit einem wagerechten, in ein Glasrohr mit Schlitz eingepassten Platinröhrchen, Nr. 31 und 33 mit der zuletzt beschriebenen Strichanode.

Der Elektrolyt bestand in der Regel aus 16 gr Wasser, 5 gr Kaliumcapronat, 4 gr Capronsäure und 6 cm^3 Petroläther.

Diese Versuche beweisen übereinstimmend, dass bei der Elektrolyse von Kaliumcapronat-Capronsäure-lösungen an tief gekühlter Platinanode mit hoher Stromdichte peroxydartige Stoffe entstehen, die sich in Petroläther auflösen und die demnach nur Di-capronyl-peroxyd oder Capron-persäure sein können. Zur Bestimmung wird die Petrolätherschicht scharf abgehebert und mit einer frisch bereiteten, alkoholisch-essigsauren Kaliumjodidlösung vermischt. Bei gut gelungenen Versuchen findet man in der wässrigen Phase die Titansäurereaktion des Wasserstoffperoxyds; entweder liegt Capron-persäure vor (vgl. S. 872) oder das aus ihr durch Hydrolyse nach (3) entstandene Hydroperoxyd, das aber an der Anode zerstört wird und sich deshalb nicht ansammeln kann.

Die Abscheidung von Jod aus der alkoholisch-essigsauren Kaliumjodidlösung durch die in Petroläther gelösten Peroxydkörper erfolgt in 2 Stufen, wie bei einem Gemisch von Capron-persäure und Di-capronylperoxyd.

Alle Versuche, aus der Petrolätherschicht mit ätherischer Phenylhydrazinlösung Capronsäure-phenylhydrazid (vgl. S. 870) zu isolieren, schlugen fehl, vermutlich weil die Capron-persäure das Phenylhydrazin oxydiert. Das veranlasst allerdings stets eine typische starke Gelbfärbung, doch wollten sich keine Krystalle des Phenylhydrazids aus den harzigen Rückständen, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieben, abscheiden.

Die einzigen brauchbaren qualitativen Reaktionen zur Identifizierung der Stoffe in der Petrolätherlösung sind die Färbungen mit verdünnten ätherischen Lösungen von p-Toluidin. Bei den meisten Versuchen traten sowohl die für Di-n.capronyl-peroxyd charakteristische Rotfärbung, als auch die für Capron-persäure typische Grünfärbung nacheinander und nebeneinander auf[1]): es sind also auch diesen Farbreaktionen nach beide Stoffe gleichzeitig vorhanden. Wir vermuten, dass zuerst Di-n.capronyl-peroxyd nach (8) entsteht

$$(8)\qquad \begin{matrix} CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH \\ CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COO \\ CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COO \end{matrix}$$

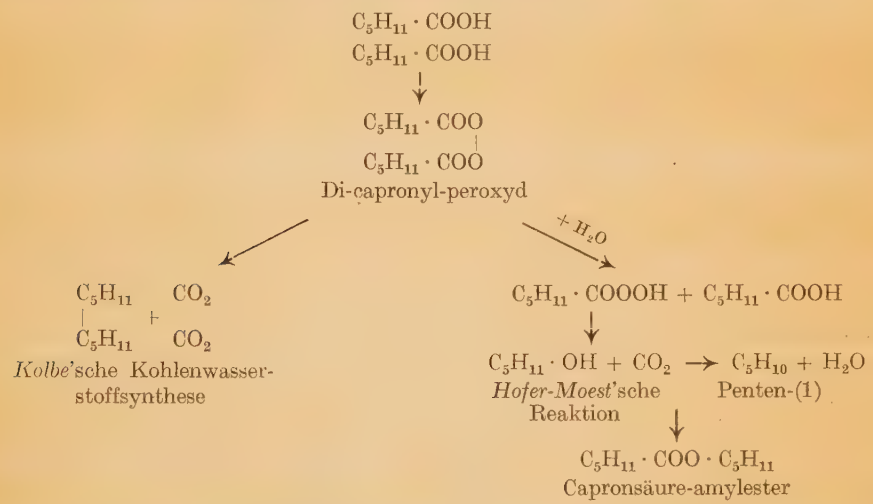
und dass dieses sekundär nach (5) hydrolysiert wird. Der Befund bei der Elektrolyse der Capronate unter gewöhnlichen Bedingungen, zu

[1]) Verdünntes Hydroperoxyd färbt ätherische Toluidinlösungen nicht, konzentriertes nach längerem Stehen gelb.

etwa 75% Reaktion nach (4), zu 12% Reaktion nach (6), steht damit in bestem Einklang.

8. Zusammenfassung und Schluss.

Durch die Darstellung von Di-n.capronyl-peroxyd und n.Capronpersäure und Untersuchung der Produkte, die aus ihnen bei explosiver und langsamer Zersetzung entstehen, sowie durch eine Versuchsanordnung bei der Elektrolyse von mit Capronsäure angesäuerten Kaliumcapronatlösungen, die es ermöglicht, hohe Stromdichte und tiefste Kühlung an der Anode miteinander zu vereinigen, so dass wenigstens ein Teil des primären Elektrolysenprodukts, eines organischen, in Petroläther löslichen Peroxyds gefasst werden kann, wird es wahrscheinlich gemacht, dass der Verlauf der Elektrolyse der Capronate durch folgendes Schema erklärt werden muss:



Es wird bewiesen, dass die Zersetzung des primären Elektrolysenprodukts, des Di-capronyl-peroxyds, ausschliesslich auf die an der Anode unvermeidliche Wärmeentwicklung zurückzuführen ist, während das Platin sich dabei passiv verhält, indem die *Kolbe*'sche Reaktion mit Acetaten und n.Capronaten unerwarteterweise auch an Graphitanoden gelingt, wobei sich freilich die Mengenverhältnisse zugunsten der *Hofer-Moest*'schen Reaktion verschieben.

Curriculum vitae.

Ich, Robert Zumbrunn, von Basel, wurde als Sohn des Beamten Robert Zumbrunn und seiner Gattin Josephine geb. Cron in Basel am 6. Januar 1903 geboren. Ich besuchte die hiesige Primarschule, die Untere und Obere Realschule, bestand an dieser Anstalt das Maturitätsexamen und liess mich im Herbst 1921 an der Universität Basel immatrikulieren.

Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter widmete ich mich dem Studium der anorganischen Chemie und arbeitete während des Sommer-Semesters 1924 und des Winter-Semesters 1924/25 nach bestandenem Vorexamen in anorganischer und physikalischer Chemie bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe auf dem Gebiete der organischen Chemie. Nach Abschluss des organischen Vorexamens begann ich unter der wohlwollenden Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter die vorliegende Arbeit, die im Frühjahr 1927 abgeschlossen wurde.

Im Winter-Semester 1922/23, im Sommer-Semester 1923 und im Winter-Semester 1923/24 war ich Assistent in den Vorlesungen über Gas- und Massanalyse, anorganische Experimentalchemie und analytische Chemie und wurde im Winter-Semester 1926 Unterrichtsassistent in der Anstalt für Anorganische Chemie.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und praktischen Übungen der Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, F. Fichter, A. Hagenbach, P. Ruggli, H. Rupe, O. Schuepp, G. Senn, H. Veillon und H. Zickendraht.

Ich spreche den genannten Herren für ihre Bemühungen meinen besten Dank aus, insbesondere Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter für sein Wohlwollen und die wertvollen Ratschläge im Unterricht und bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit.